第 38 卷第 3 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.38, No.3
2017 年 3 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Mar., 2017

棕榈酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究

胡 芃 于晶晶 王向往

(中国科学技术大学热科学和能源工程系，合肥 230027)

摘 要 棕榈酸是有机固液相变材料，本文通过添加膨胀石墨对其性能进行改善并采用扫描电镜 (SEM)、差示扫描量热仪 (DSC)、充/放热性能测试对制备出的膨胀石墨质量分数分别为 1%，3%，5%，8%的棕榈酸/膨胀石墨复合相变储能材料的结构及热性能进行表征。结果表明，棕榈酸/膨胀石墨复合相变材料保持了膨胀石墨原来疏松多孔的蠕虫状结构，其相变温度与棕榈酸相似，相变潜热与对应质量含量下的棕榈酸相当；随着膨胀石墨添加量的增多，受到黏度和自然对流双重作用的影响，复合相变材料的蓄放热速率先减小后增大，因此适量的膨胀石墨可改善棕榈酸的传热性能。

关键词 棕榈酸；膨胀石墨；复合相变材料；热性能
中图分类号：TK02 **文献标识码**：A **文章编号**：0253–231X(2017)03–0464–06

Preparation and Thermal Performance of Palmitic Acid/Expanded Graphite Composite Phase Change Materials

HU Peng YU Jing-Jing WANG Xiang-Wang

(*Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei* 230027, *China*)

Abstract Palmitic acid (PA) is a kind of organic solid-liquid phase change material. In this paper, the thermal performance of palmitic acid was improved through adding expanded graphite (EG) into it. The structure and phase change properties of prepared palmitic acid/expanded graphite composite phase change materials(PCMs) for thermal storage with EG mass fraction of 1%, 3%, 5%, 8% were characterized via scanning electronic microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), and thermal performance tests in a latent heat storage (LHS) system. The results indicate that the PA/EG composite PCMs remain porous and vermiform structure just as that of EG, the phase transition temperature of the composites is close to that of PA and the latent heat is equivalent to the calculated value based on the mass fraction of PA in the composites. Considering the influence of viscosity and natural convection during the phase transformation processes of the composite PCMs, the heat storage and release rate of the composites decreases firstly and then increases rapidly with expansion of EG addictive.

Key words Palmitic acid; Expanded graphite; Composite PCMs; Thermal properties

0 前 言

热能储存技术是解决热量供求时空不匹配矛盾最为有效的方式之一。目前的储热方式主要包括显热储热、潜热储热和化学反应储热 3 大类 [1]。其中，基于相变材料 (phase change materials, PCMs) 的潜热储热，因具有储热密度大、输出温度和能量相对稳定、可重复使用等优点而在太阳能热利用和余热回收等领域具有广阔的应用前景，成为国内外传热领域和能源利用方面的研究热点 [2]。

相变储能材料种类繁多，一般可作如下分类：无机类相变材料、有机类相变材料和混合类相变材料 [3]。由于绝大多数无机相变储能材料具有腐蚀性，且在相变过程中存在过冷和相分离等缺点，影响了其蓄热能力，目前国内外的研究主要集中在有机类相变材料领域 [4]。棕榈酸 (Palmitic acid PA) 是一种有机类相变材料，因具有合适的相变温度 (62.5～64°C)、较大的相变潜热、良好的化学稳定性、无过冷及析出现象、无毒、无腐蚀、原材料易得等优点，是极具应用潜力的储热材料之一。但其热导率较低、蓄放热速率较慢等缺陷又限制了其在潜热热能储存系统 (LHS System) 中的广泛应用 [5,6]。

收稿日期：2017-01-08; **修订日期**：2017-02-19
基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金 (No.WK2090130016)
作者简介：胡 芃(1974–)，男，博士，副教授，研究方向：热物性、制冷、太阳能。

为了提高相变材料的导热性能，通常向其中添加高导热率的填充物或用高导热物质作为载体吸附相变材料 [1,4,5,7−15]。而膨胀石墨 (Expanded graphite, EG) 不仅具有天然石墨高导热、无毒害等优良性能，又具有较大的比表面积和较高的吸附性能 [7]，因此成为了国内外学者们研究的热点。

本文以棕榈酸为基体，以膨胀石墨为强化传热材料，利用膨胀石墨的多孔性、良好的吸附性能和毛细作用力，将熔融的液态棕榈酸吸附在膨胀石墨的微孔结构内，制备了一系列棕榈酸/膨胀石墨复合相变储能材料，并通过扫描电镜 (SEM)、差示扫描量热仪 (DSC)、充/放热性能测试对其微观结构、相变温度、相变潜热、蓄放热速率等热性能进行了研究。

1 实　验

1.1 主要原料及实验仪器

棕榈酸 (PA)，熔点 62.5~64.0°C，分析纯，国药集团化学试剂有限公司生产；膨胀石墨 (EG)，平均膨胀率 300 倍，粒度 80 目，纯度大于 99%，青岛金日来石墨有限公司生产。

电热鼓风干燥箱 (GZX-9070MBE 上海博迅实业有限公司医疗设备厂)；CH-3015 超级恒温槽 (上海衡平仪器仪表厂)；差示扫描量热仪 (Pyris-1 DSC, 美国 Perkin Elmer 公司)；电子天平 (上海民桥精密科学仪器有限公司)；肖特基场发射扫描电子显微镜 (SIRION200 FE-SEM, 美国 FEI 公司)。

1.2 棕榈酸/膨胀石墨复合相变材料的制备

按质量分数称取不同比例的膨胀石墨与棕榈酸，将两者倒入 1000 mL 的烧杯中混合均匀，并置于 80°C 的干燥箱中加热使其熔化，辅以搅拌，熔融吸附 1 h，即完成了复合。按照上述方法，制备 EG 质量分数 ω 分别为 1%, 3%, 5%, 8%的 PA/EG 复合相变材料。

2 结果分析与讨论

2.1 膨胀石墨及棕榈酸/膨胀石墨复合相变材料的 SEM 分析

对 EG 及 EG 质量分数分别为 3%, 5%, 8%的 PA/EG 复合相变材料进行 SEM 测试以观察其表观形貌，图 1 为其进行扫描电镜测试得到的形貌特征。

图 1(a) 和 (b) 表明，EG 呈疏松多孔的蠕虫状结构，在多孔 EG 的毛细作用力下，熔融的 PA 能够很容易地被吸附进 EG 的微孔结构内。图 1(c)、(d) 和 (e) 表明，PA 被均匀地吸附进了 EG 的孔径中，且当 EG 的添加量为 3%和 5%时，EG 处于吸附饱和的状态，其表面被多余的液态 PA 覆盖，凝固后在其表面形成了块状的棕榈酸团，从而隐藏了膨胀石墨的蠕虫状结构；当 EG 的添加量为 8%时，液态棕榈酸没有完全填充 EG 的微孔结构，因此凝固后制备得到的复合相变材料仍然保留了 EG 原来的蠕虫状形态。

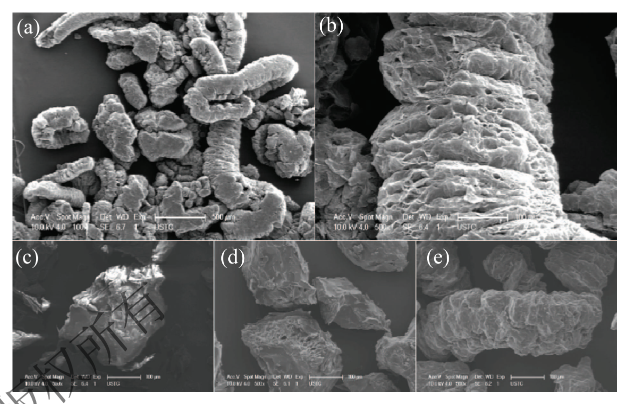


图 1　EG 和 PA/EG 复合相变材料的 SEM 形貌
(a) EG(×100), (b) EG(×500), (c) ω(EG)=3%(×500), (d) ω(EG)=5%(×500), (e) ω(EG)=8%(×500)

Fig. 1　The SEM images of EG and PA/EG composite PCMs: (a) EG(×100), (b) EG(×500), (c) ω(EG)=3%(×500), (d) ω(EG)=5%(×500), (e) ω(EG)=8%(×500)

2.2 棕榈酸及棕榈酸/膨胀石墨复合材料的差示扫描量热分析

采用 DSC 对制得的样品的相变温度和相变潜热进行分析。温度变化范围为 20~100°C，升降温速率为 10 K/min，氮气气氛保护。

图 2 表示的是 PA 及不同 EG 含量的 PA/EG 复合相变储热材料的 DSC 曲线。从图中可以看出，PA 及其复合相变材料的 DSC 曲线上均只出现了一个峰，说明 PA 及其复合材料在融化和凝固过程中均只发生了一次相变，其相变潜热是由这个峰面积的数值积分所得。

表 1 为 PA 和 PA/EG 复合相变材料的相变温度和相变潜热值。其中 $T_{\rm m}$ 表示融化过程的相转变温度，$T_{\rm s}$ 表示凝固过程的相转变温度，$\Delta H_{\rm e}$ 表示实际测得的相变潜热值，$\Delta H_{\rm c}$ 表示计算得到的相变潜热值，即对应质量含量下棕榈酸的潜热值。

由图 2 和表 1 可知，棕榈酸/膨胀石墨复合相变储热材料的融化和凝固过程的相转变温度均与棕榈酸相近，表明棕榈酸与膨胀石墨的复合只是单纯的物理复合，没有新物质的生成。在实验及工程实际应用可以接受的误差范围内，复合相变储热材料实际测得的相变潜热值与对应质量含量下棕榈酸的计算潜热值相当。

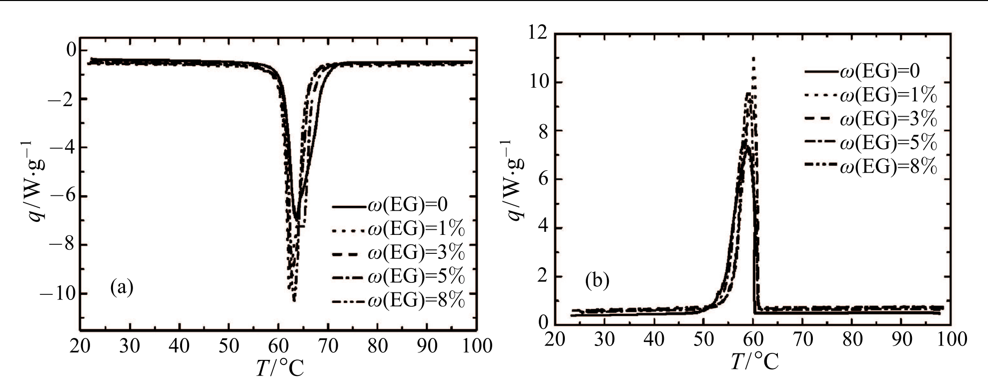


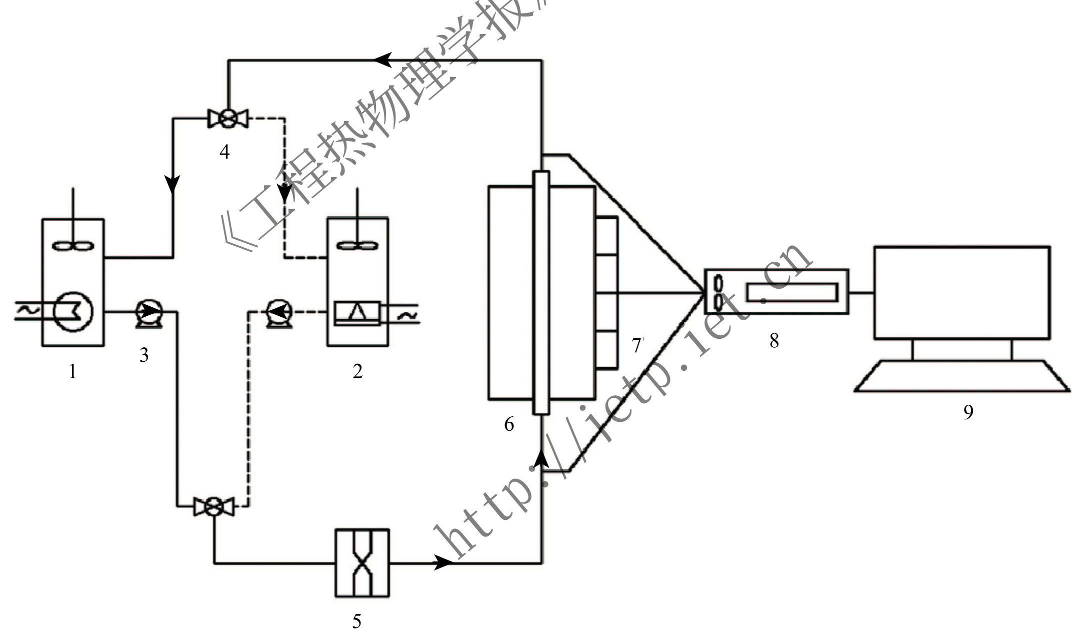
图 2　PA 和 PA/EG 复合相变材料的 DSC 曲线：(a) 融化过程，(b) 凝固过程

Fig. 2　DSC curves of PA and PA/EG composite PCMs: (a) the melting process,(b) the freezing process

表 1　PA 和 PA/EG 复合相变材料的相变温度和相变潜热

Table 1　Phase change temperatures and latent heats of PA and PA/EG composite PCMs

ω(EG)/%	T_m/°C	T_s/°C	$\Delta H_{m,e}$/J·g^{-1}	$\Delta H_{m,c}$/J·g^{-1}	$\Delta H_{s,e}$/J·g^{-1}	$\Delta H_{s,c}$/J·g^{-1}
0	61.09	60.34	229.0	229.0	228.6	228.6
1	61.00	60.96	220.2	226.7	224.0	226.3
3	61.03	60.99	214.7	222.1	215.1	221.7
5	60.96	60.79	210.5	217.6	211.2	217.2
8	60.94	60.57	201.3	210.7	205.2	210.3



1. 恒温热水槽；2. 恒温冷水槽；3. 循环水泵；4. T型转换阀；5. 涡轮流量计；
6. 充/放热测试单元；7. T型热电偶；8. 数据采集仪；9. 电脑

图 3(a)　潜热蓄热系统的实验装置示意图

Fig. 3(a)　Schematic diagram of experimental setup of LHS system

1. Isothermal hot water tank; 2. Isothermal cold water tank; 3. Water pump; 4. T style reversing valve; 5. Turbine flowmeter; 6. Heat storage and releaseunit; 7. Thermocouple(T-type); 8. Data logger; 9. Computer

2.3　棕榈酸及棕榈酸/膨胀石墨复合材料的充/放热性能分析

为了观察 EG 的添加对 PA 相变过程中换热特性的影响，对 PA 及不同 EG 含量的 PA/EG 复合相变材料的充/放热性能进行了测试。此外，以各样品在充/放热测试中所得到的换热特性以及各自的蓄热量为依据找到复合相变材料中 EG 的最佳添加量以得到一种高导热、高蓄热量的复合相变材料。

2.3.1　充/放热实验台

潜热蓄热系统 (LHS system) 的实验装置示意

图如图 3(a) 所示。该实验平台主要由充/放热测试单元、冷/热恒温水槽、循环水泵和数据采集单元组成。充/放热单元是一个外有保温层的不锈钢同心套管。实验过程中，作为储热介质的相变材料填充在充/放热单元内管和外壁之间的环形空间内，水作为相变材料的换热流体。在充/放热单元的进出口以及相变材料区域布置了 11 根 T 型热电偶用来监测进出口水温以及相变材料区域在相变过程中的温度分布。蓄/放热过程中，水的入口温度分别恒定为 78.75°C 和 22°C，水的流量分别恒定为 100 L/h 和 160 L/h。充/放热测试单元中温度测点的具体安装位置如图 3(b) 所示：

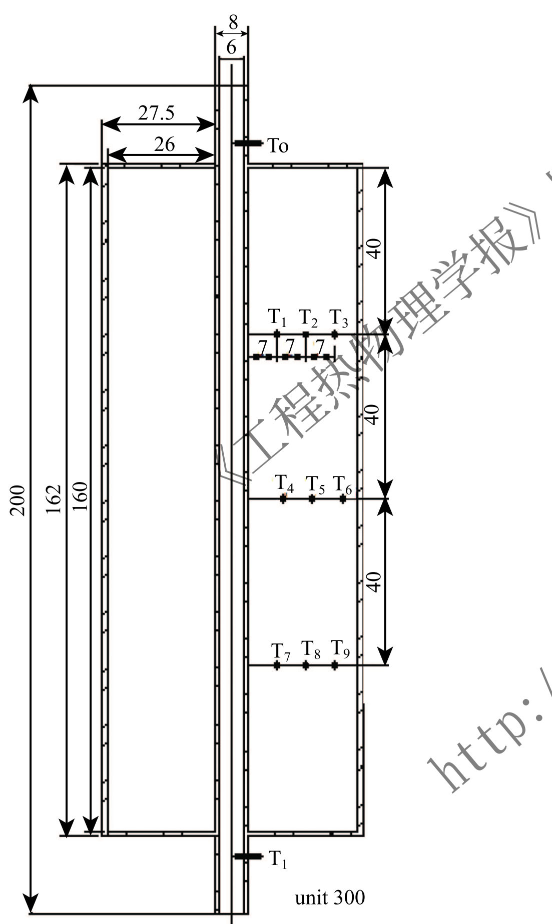


图 3(b)　充/放热单元的温度测点位置

Fig. 3(b)　Temperature measurement points in the heat storage and release unit

2.3.2　纯棕榈酸的充/放热性能测试

图 4 为纯棕榈酸在一次融化/凝固循环过程中的温度变化曲线，曲线的温升部分代表吸热过程，温降部分代表放热过程。从图 4 中可以很明显的看出，在整个相变材料区域，充热时同一时刻距离换热内管表面相同位置处的各纵向测点测得的温度差别很大，说明轴向各点处的棕榈酸并不是同时融化的。并且棕榈酸上部融化较快，下部融化较慢，表明棕榈酸在固液相变过程中存在强烈的自然对流作用；而在放热阶段，与换热内管距离相同的各测点测得的温度差别不大，各测点处的相变材料几乎同时发生相变，说明在放热过程中棕榈酸内部的换热方式以导热为主，自然对流几乎不起作用。还可以看到，棕榈酸的融化/凝固过程都出现了明显的相变恒温平台，并且凝固过程的相变温度明显低于融化过程的相变温度，这与测得的实验数据十分吻合。

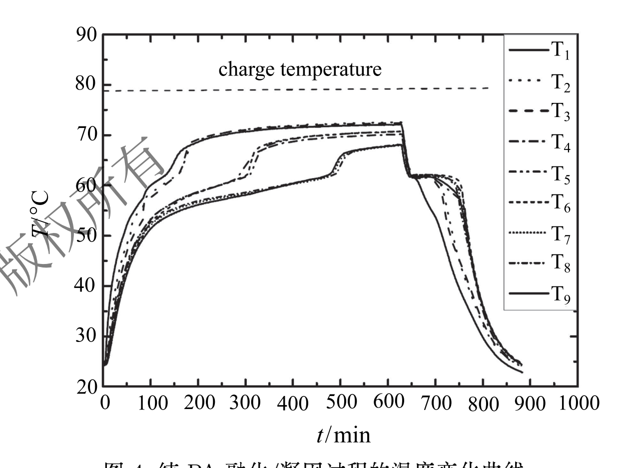


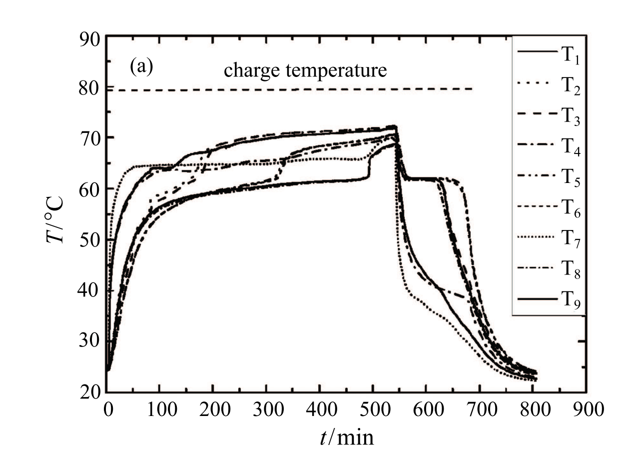
图 4　纯 PA 融化/凝固过程的温度变化曲线

Fig. 4　Temperature evolutions of PA in the heat storage and release unit during heat storage and retrieval

2.3.3　棕榈酸/膨胀石墨复合相变材料的充/放热性能测试

图 5(a)~(d) 分别表示的是 EG 质量分数为 1%，3%，5%，8%的 PA/EG 复合相变材料在一个融化/凝固循环过程中的温度变化曲线。

从图 5 中可以看出，ω(EG) 为 1%的 PA/EG 复合相变材料的升/降温曲线与纯 PA 的升/降温曲线很相似，说明这两种相变材料的充放热性能很相近。



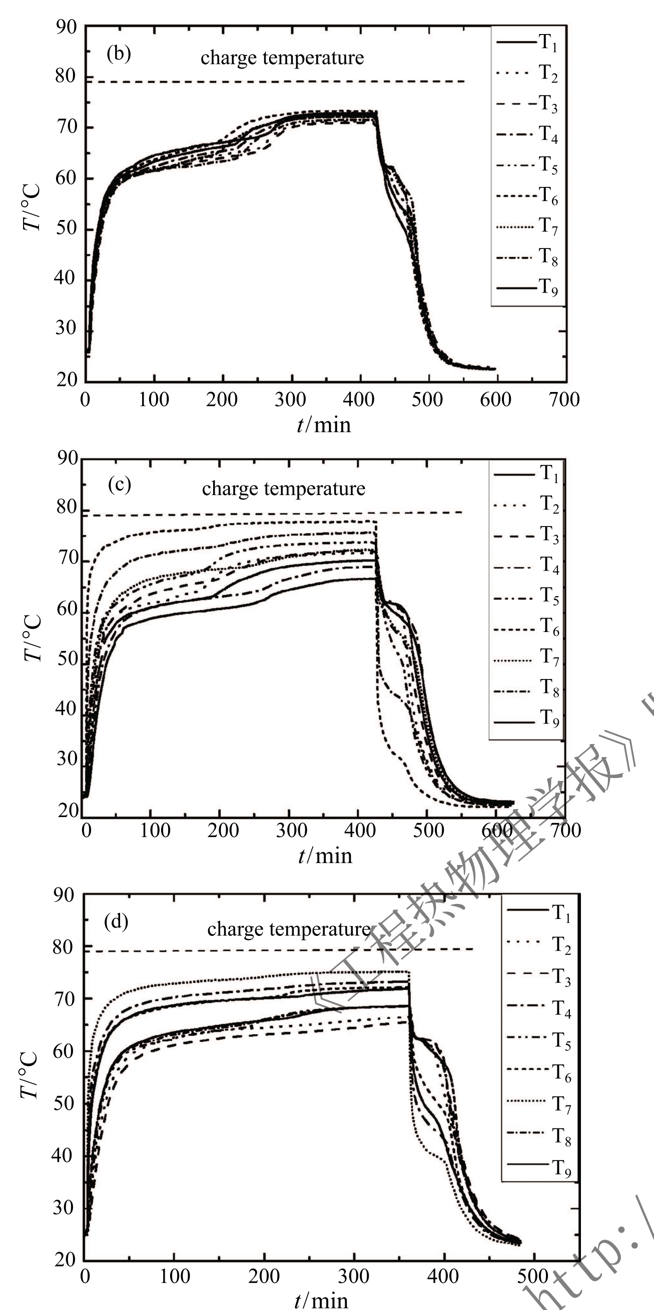


图 5 PA/EG 复合相变材料融化/凝固过程的温度变化曲线:(a) ω(EG)=1%; (b) ω(EG)=3%; (c) ω(EG)=5%; (d) ω(EG)=8%

Fig. 5 Temperature variations of PA/EG composite PCMs during the melting and freezing process in the heat storage and release unit: (a) ω(EG)=1%; (b) ω(EG)=3%; (c) ω(EG)=5%; (d) ω(EG)=8%

而 EG 含量分别为 3%, 5%, 8%的 PA/EG 复合相变材料在充放热阶段距离换热内管表面相同位置处的各纵向测点测得的温度变化趋势均一致，表明当 EG 的添加量大于等于 3%时，不管是在充热过程还是放热过程，复合相变材料内部均以导热为主要的换热方式，自然对流几乎不起作用。

由图 6 可知，纯棕榈酸在进行充放热测试时，完成充热与完成放热所用时间均比 ω(EG) 为 1%的 PA/EG 复合相变材料短，这是因为当膨胀石墨添加量较少时，其会以颗粒的形式分布在棕榈酸中，彼此之间互不接触，导热路径无法形成，融化时依然以对流换热的方式为主，但是由于膨胀石墨的加入，使得复合相变材料的黏度增大，削弱了棕榈酸融化过程中强烈的自然对流作用。虽然膨胀石墨的添加可以提高相变材料的热导率，但是当提高的热导率不足以抵消削弱的自然对流作用时，融化时间便会延长。当膨胀石墨的添加量进一步增多时，熔融的棕榈酸便会被完全吸附进膨胀石墨的多孔结构中，膨胀石墨颗粒之间相互接触，形成导热路径，此时自然对流作用消失，融化时以导热为主，又膨胀石墨自身的热导率很大，故相比较于纯棕榈酸而言，此时复合相变材料完成充热所需时间将大大缩短，如图 6 所示，ω(EG) 分别为 3%、5%、8%的 PA/EG 复合相变材料完成充热所用时间均比纯 PA 的短。完成融化所需时间的缩短又进一步表明了膨胀石墨的添加确实显著提高了棕榈酸的热导率。又由于相变材料凝固过程中的传热方式以导热为主，故膨胀石墨的添加在缩短凝固相变时间方面的作用更加显著。在制备的所有相变材料中，ω(EG) 为 5%的 PA/EG 复合相变材料是完成相变用时最短的，这是因为当膨胀石墨的添加量再进一步增多时，不仅自然对流换热作用会消失，而且膨胀石墨又变成了吸附了大量相变材料的饱和膨胀石墨颗粒，由于颗粒之间空气间隙的存在，复合相变材料呈现较为松散的颗粒状，造成整体的表观热导率下降，相应的换热时间延长，因此 ω(EG) 为 8%的 PA/EG 复合相变材料完成充热时间比 ω(EG) 为 5%的 PA/EG 长。

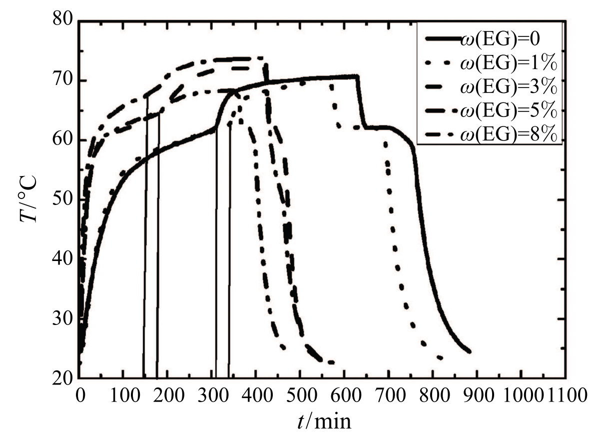


图 6 PA 及 PA/EG 复合相变材料在 T_5 温度测点的温度时间变化曲线

Fig. 6 Temperature variations of PA and PA/EG composite PCMs versus time at the temperature measurement point of T_5 in the heat storage and release unit

3 结　论

利用EG疏松多孔的吸附特性和毛细作用力，采用共混熔融法制备了一系列棕榈酸/膨胀石墨复合相变储热材料，通过对棕榈酸及其复合相变材料的性能进行研究，得到如下结论。

1) PA/EG 复合相变材料只是单纯的物理混合，并未生成新物质；

2) PA/EG 复合相变储热材料的相变温度与棕榈酸接近，相变潜热与对应棕榈酸质量含量下的计算潜热值相当；

3) 当 EG 添加量的质量分数大于等于 3%时，复合相变材料在融化过程中自然对流几乎不起作用；当 EG 的质量含量大于等于 5%时，复合相变材料在相变过程中没有液体泄漏；

4) 膨胀石墨的添加削弱了相变材料充热过程中的自然对流作用，同时增大了相变材料的导热系数，又由于放热过程中对流作用不明显，主要以导热为主，因此膨胀石墨的添加对复合相变材料在放热过程中的强化换热效果更加显著。

参 考 文 献

[1] 张正国, 邵刚, 方晓明. 石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料的研究 [J]. 太阳能学报, 2005, 26(5): 698–702
ZHANG Zhengguo, SHAO Gang, FANG Xiaoming. Study on Paraffin/expanded Graphite Composite Phase Change Thermal Energy Storage Material [J]. Solar Energy, 2005, 26(5): 698–702

[2] 张秀荣, 汪南, 高进伟, 等. 复合相变储热材料的制备与热性能研究 [C]//功能材料. 2010: 297–300
ZHANG Xiurong, WANG Nan, GAO Jinwei, et al. Preparation and Thermal Properties of Composites as Phase Change Heat Change Material [C]//Functional Materials. 2010: 297–300

[3] 张寅平, 胡汉平, 孔祥冬, 等. 相变贮能 - 理论和应用 [M]. 安徽省合肥市: 中国科学技术大学出版社, 1996: 8–9
ZHANG Yinping, HU Hanping, KONG Xiangdong, et al. Phase Change Energy Storage-Theory and Application [M]. Hefei, Anhui province: Press of University of Science and Technology of China, 1996: 8–9

[4] 王元明, 丁云飞, 吴会军. 石蜡/碳纳米管复合相变材料的性能研究 [J]. 现代化工, 2015, 35(1): 130–134
WANG Yuanming, DING Yunfei, WU Huijun. Performance of Paraffin/Carbon Nanotube Composite Phase Change Material [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(1): 130–134

[5] Sarı A, Karaipekli A. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Palmitic Acid/expanded Graphite Composite as Form-stable PCM for Thermal Energy Storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(5): 571–576

[6] 王元明, 丁云飞, 吴会军. 石蜡/碳纳米管复合相变材料的性能研究 [J]. 现代化工, 2015, 35(1): 130–134
YIN Xuying, WANG Jifen, GUAN Lihui, et al. Properties of Palmitic Acid and Paraffin Wax Composite Phase Change Material [J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2014, 31(4): 295–300

[7] Zhang Z G, Zhang N, Peng J, et al. Preparation and Thermal Energy Storage Properties of Paraffin/expanded Graphite Composite Phase Change Material [J]. Applied Energy, 2012, 91(1): 426–431

[8] 王元明, 丁云飞, 吴会军. 石蜡/碳纳米管复合相变材料的性能研究 [J]. 现代化工, 2015, 35(1): 130–134
WU Shuying, WANG Nan, ZHU Dongsheng, et al. Thermal Conductivity of Nano-Cu/paraffin Composite Phase Change Materials [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(5): 104–106

[9] 郭美茹, 周文, 周天, 等. 石墨烯/石蜡复合材料的热物理性能研究 [J]. 工程热物理学报, 2014, 35(6): 1200–1205
GUO Meiru, ZHOU Wen, ZHOU Tian, et al. Investigation on the Thermophysical Properties of Graphene/paraffin Composites [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(6): 1200–1205

[10] 杲东彦, 陈振乾, 陈凌海. 开孔泡沫铝内石蜡融化相变过程的可视化实验研究 [J]. 化工学报, 2014, 65(S1): 95–100
NIE Dongyan, CHEN Zhenqian, CHEN Linghai. Visualized Experiment of Melting of Paraffin Wax in Aluminum Foam With Open Cells [J]. CIESC Journal, 2014, 65(S1): 95–100

[11] 肖鑫, 张鹏. 泡沫石墨/石蜡复合相变材料热物性研究 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(3): 530–533
XIAO Xin, ZHANG Peng. Thermal Characterization of Graphite Foam/paraffin Composite Phase Change Material [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(3): 530–533

[12] Karaipekli A, Sarı A, Kaygusuz K Thermal Conductivity Improvement of Stearic Acid Using Expanded Graphite and Carbon Fiber for Energy Storage Applications [J]. Renewable Energy, 2007, 32(13): 2201–2210

[13] Agyenim F, Eames P, Smyth M. A comparison of Heat Transfer Enhancement in a Medium Temperature Thermal Energy Storage Heat Exchanger Using Fins [J]. Solar Energy, 2009, 83(9): 1509–1520

[14] Gharebaghi M, Sezai I. Enhancement of Heat Transfer in Latent Heat Storage Modules With Internal Fins [J]. Numerical Heat Transfer A-Applications 2008, 53(7): 749–765

[15] Shatikian V, Ziskind G, Letan R. Numerical Investigation of a PCM-based Heat Sink With Internal Fins [J]. Heat Mass Transfer 2005, 48(17): 3689–3706